

APPARATUS AND METHOD OF FABRICATING A MONOLITHIC SOLID OXIDE FUEL CELL

Publication number: JP6502957T

Publication date: 1994-03-31

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: *H01M8/02; H01M8/12; H01M8/24; H01M8/02; H01M8/12; H01M8/24; (IPC1-7): H01M8/02; H01M8/12*

- European: H01M8/24B2H4

Application number: JP19910515600T 19910710

Priority number(s): WO1991US04854 19910710; US19900580886
19900911; US19900580722 19900911

Also published as:



WO9204740 (A1)
EP0549695 (A1)
EP0549695 (A0)
EP0549695 (B1)
CA2090683 (C)

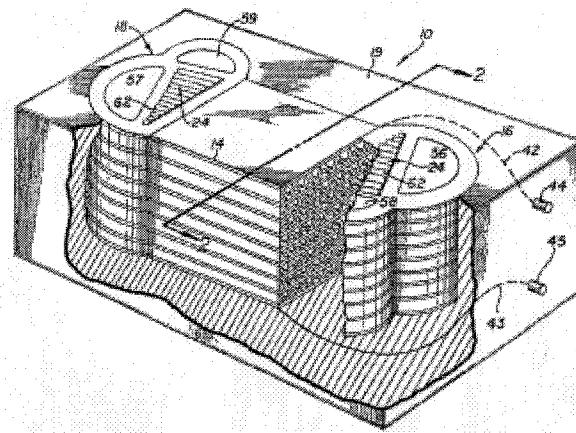
[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP6502957T

Abstract of corresponding document: **WO9204740**

The invention details a two-step densifying process, method, and apparatus for making a solid oxide ceramic fuel cell (20). According to the invention, a limited number of anode (30)-electrolyte (31)-cathode (32) cells separated by a single or trilayer interconnect (33) are formed and densified. Subsequently, a plurality of the densified cells are stacked and further processed to form a monolithic array.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-502957

第7部門第1区分

(43)公表日 平成6年(1994)3月31日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 8/02
8/12

識別記号 E 8821-4K
8821-4K

F I

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平3-515600
(86) (22)出願日 平成3年(1991)7月10日
(85)翻訳文提出日 平成5年(1993)3月8日
(86)国際出願番号 PCT/US91/04854
(87)国際公開番号 WO92/04740
(87)国際公開日 平成4年(1992)3月19日
(31)優先権主張番号 580,722
(32)優先日 1990年9月11日
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 580,886
(32)優先日 1990年9月11日
(33)優先権主張国 米国(US)

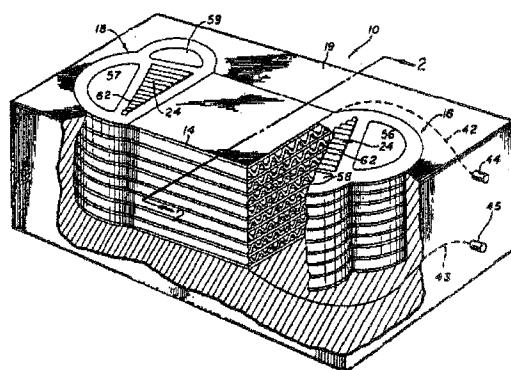
(71)出願人 アライド・シグナル・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国 ニュージャージイ州
07962-2245, モーリスタウン, ピー.オ
ー. ポツクス 2245-アール ロウ デバ
ートメント (シー. エー. マクナリイ)
(72)発明者 ミンフ, ナグエン キュー.
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
90708, ファウンテン バリー, クウォー
ツ ストリート 11701
(74)代理人 弁理士 高山 敏夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 モノリシック固体酸化物燃料電池を製造する装置および方法

(57)【要約】

本発明は2工程圧縮工程法および固体酸化物燃料電池(20)を製造する装置を詳細に開示する。本発明によればアノード(30)、電解質(31)、カソード(32)、およびこれらを互いに分離する单一の連結体(33)からなる所定数のセルが形成され圧縮される。次に複数の圧縮されたセルが積層され処理されてモノリシックアレイが形成される。



特表平6-502957 (2)

請求の範囲

1. アノード(30)、カソード(32)および連結体(33)を作るために必要なパウダを夫々結合剤系と混合して各々のバッヂ材料を形成する工程と、各バッヂ材料の薄手のテープを形成する工程と、アノード(30)テープを電解質(31)の対向側の電解質(31)およびカソード(32)に付設して3層電解質(36)テープを形成する工程と、3層電解質(36)を成形しアノード(30)に沿つて延びる燃料通路(20)および3層電解質(36)のカソード(32)に沿つて延びる酸化剤通路(26)を形成する工程と、3層電解質(36)テープを切断して実質的に全体が所定の形状を示す複数の3層電解質(36)部材を形成する工程と、連結体(33)テープを切断して実質的に全体が所定の形状を示す複数の連結部材(38)を形成する工程と、結合剤系を除去し夫々のセラミック材料の焼結を少なくとも開始させるに充分な温度まで3層電解質(36)部材および連結部材(38)を加熱する工程と、加熱工程の後複数の連結部材(38)を少なくとも一部焼結された複数の3層電解質(36)と交互に積層する工程と、積層されたアレイ(48)を処理して交互に積層された3層電解質(36)および連結部材(38)の接触面を接着する工程とを包有してなるモノリシック固体酸化物燃料電池(10)の製造法。
2. 更に、放射、対流およびマイクロ波による加熱からなる群から選択される一の処理あるいはそれらの組み合わせにより夫々の3層電解質(36)部材および連結部材(38)を、所定の最終密度のセラミック材料の焼結による全体の材料収縮の少なくとも25%まで夫々のセラミック材料を焼結するに充分な

温度まで上昇せる工程とを包有してなる請求項1記載の製造法。

3. 加熱工程において夫々のセラミック材料を夫々の材料の所定の最終密度の割合までセラミック材料を焼結するに充分な温度になるように、3層電解質(36)部材および連結部材(38)の温度を上昇せしめ、アレイ(48)の次の加熱。焼結により積層アレイ(48)の全てのセラミック材料を適応収縮させ積層アレイ(48)の次の加熱・収縮中に連結体(33)のセラミック材料の、積層アレイ(48)の隣接する層内への拡散を抑える請求項1記載の製造法。

4. 各々カソード(32)と電解質(31)とアノード(30)とを有する複数の電池ユニット(40)を備え、各電池ユニット(40)が連結体(33)を介し互いに分離されるモノリシック固体酸化物燃料電池(10)の製造法において、夫々少なくとも一部が焼結されたカソード(32)のセラミック材料、電解質(31)のセラミック材料およびアノード(30)のセラミック材料の各々の層を有する複数の3層電解質(36)部材を組み立て、3層電解質(36)部材を所定の構成の3層電解質(36)部材に形成させる燃料通路(20)および酸化剤通路(26)を区画する工程と、夫々所定の構成をもつて少なくとも一部焼結された連結体(33)のセラミック材料を有する複数の連結部材(38)を形成する工程と、3層電解質(36)部材のアノード(30)の面および連結部材(38)の1つの面をアノード(30)のセラミック材料と結合剤系材料と溶剤とを混合して粘性のスラリとして得られるアノード結合剤で湿润する工程と、3層電解質(36)のカソード(32)の面お

より連結部材(38)の対向側をカソード(32)のセラミック材料と結合剤系材料と溶剤とを混合して粘性のスラリとして得られるカソード結合剤で湿润する工程と、少なくとも一部焼結された3層電解質(36)部材を複数の連結部材(38)と交互に積層し積層アレイ(48)を形成する工程と、積層アレイ(48)を処理し交互に積層された3層電解質(36)および連結部材(38)の接触面を接着する工程とを包有してなるモノリシック固体酸化物燃料電池(10)の製造法。

5. 更に、アノード(30)に対し安定化ジルコニアを含むコバルトあるいはニッケル金属、カソード(32)に対しストロンチウムを添加したランタンマンガナイト、電解質(31)に対しイットリアで安定化されたジルコニアおよび連結体(33)に対し添加ランタンクロマイトのサーメットを選定する工程と、アノード(30)材料、カソード(32)材料および連結体(33)材料と適合するアノード結合剤およびカソード結合剤の結合剤系材料を選定し、結合剤系材料には架橋することなく熱分解する合成ゴム、プラスチック、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート樹脂およびポリマ系からなる群から選択される結合剤並びにフタレート基のブチルベンジルフタレートおよび溶剤からなる群から選択される可塑剤を含む工程と、アノード結合剤およびカソード結合剤の溶剤としてイソプロピルアルコールを選択する工程とを包有してなる請求項1～5のいずれか一記載の製造法。

6. 積層工程には、3層電解質(36)部材のアノード(30)と連結部材(38)の隣接面をアノード結合剤で湿润する工程と、3

層電解質(36)部材のカソード(32)および連結部材(38)の隣接面をカソード結合剤で湿润する工程とが包有され、各々の結合剤にはアノード結合剤に対しアノード(30)のセラミック材料のパウダを、且つカソード結合剤に対しカソード(32)のセラミック材料のパウダを混合して含ませてなる請求項1～5のいずれか一記載の製造法。

7. 結合材料には、架橋することなく熱分解する合成ゴム、プラスチック、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート樹脂、セルロースおよびポリマ系からなる群から選択される結合剤と、フタレート基のブチルベンジルフタレートおよび溶剤からなる群から選択された可塑剤と、溶剤とが含まれ、溶剤、セラミック材料、結合剤、可塑剤を混合して粘性のスラリを生成してなる請求項7記載の製造法。

8. 結合材料には更にセラミックサーメット、ガラスセラミック、有機金属ソルゲル材料およびジルコニア酸化物からなる群から選択される少なくとも1の材料を含むセラミックペースト材料が含まれてなる請求項7記載の製造法。

9. 処理工程には更に放射、対流およびマイクロ波による加熱のいずれか1つあるいはそれらを組み合わせにより所定の最終密度になるように各々のセラミック材料を焼結するに充分な温度まで積層アレイ(48)の温度を上昇させる工程が包有されてなる請求項1～5のいずれか一記載の製造法。

10. 3層電解質(36)を成形し燃料路および酸化剤路を形成する工程には更に3層電解質(36)テープのアノード(30)層およびカソード(32)層の夫々の面を予め存在する平坦面から各面

特表平6-502957(3)

の連続部分を変位させて凸面部を残しリブ、フインあるいは柱状のアノード(30)およびカソード(32)面構造にすることにより変形せしめる工程が包有されてなる請求項1～5のいずれか一記載の製造法。

12. 燃料路および酸化剤路を形成する工程には更に3層電解質(36)部材を波形あるいは折り返し構造に変形する工程が包有されてなる請求項1～5のいずれか一記載の製造法。

13. 更に、複数の3層電解質(36)部材および複数の連続部材(38)を構成して内部に整合した一体燃料入口マニホールド、燃料出口マニホールド、酸化剤入口マニホールドおよび酸化剤出口マニホールド(56、57、58、59)を難燃して形成する工程と、複数の電解質(31)層のアノード(30)に沿つて延びる燃料通路(20)を収納し燃料通路(20)を燃料入口マニホールド(56)から燃料出口マニホールド(57)へ延長する工程と、複数の電解質(31)層のカソード(32)に沿つて酸化剤通路(28)を収納し酸化剤通路(28)を酸化剤入口マニホールド(58)から酸化剤出口マニホールド(59)へ延長する工程とが包有されてなる請求項1～5のいずれか一記載の製造法。

14. 各々カソード(32)と電解質(31)とアノード(30)とを有し連続体(33)を介し互いに分離される複数の積層セル(40)からなるモノリシック固体酸化物燃料電池(10)の製造装置において、夫々少なくとも一部焼結されたカソード(32)セラミック材料、電解質(31)セラミック材料およびアノード(30)セラミック材料の各層を有し、内部に燃料路および酸化剤路が所定の構造で形成される複数の電解質(31)部材と、夫々少なくとも

も一部焼結された連続体(33)セラミック材料を所定の構造で含み複数の電解質(31)部材と交互に積層され積層アレイ(48)を形成する複数の連続部材(38)と、少なくとも一部焼結された連続部材(38)を少なくとも一部焼結された電解質(31)部材と接着する結合剤装置を備える製造装置。

15. 結合剤装置には更に連続部材(38)の一方の面を電解質(31)部材のアノード(30)に対し接着するためアノード(30)セラミック材料、結合剤系材料および溶剤を粘性のスラリとして混合されたパウダを含むアノード結合剤と、連続部材(38)の対向側を電解質(31)部材のカソード(32)と接着するためカソード(32)セラミック材料、結合剤系材料および溶剤を粘性のスラリとして混合されたパウダを含むカソード結合剤とが包有されてなる請求項14記載の製造装置。

16. アノード結合剤およびカソード結合剤にはそれぞれ更に粘性のスラリに混合される連続体(33)のセラミック材料あるいは白金パウダが含まれてなる請求項15記載の製造装置。

17. 結合剤装置には更にセラミックセメント、ガラスセラミック、有機金属ソルゲル材料およびジルコニア酸化物からなる群から選択される少なくとも1を含むセラミックベースト材料が包有されてなる請求項15記載の製造装置。

18. 架橋することなく熱分解する合成ゴム、プラスチック、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチリル樹脂およびポリマ系からなる群から選択された結合剤と、フタレート基のアチルベンジルフタレートおよび溶剤からなる群から選択された可塑剤と、溶剤とが包有され、セラミック材料、結合剤、

可塑剤および溶剤が混合され粘性のスラリを生成してなる、モノリシック固体酸化物燃料電池(10)の予め焼結されたセラミック部材の接触面を接着するために使用する結合剤。

19. アノード(30)、カソード(32)および連続体(33)を作るのに必要なパウダを夫々結合剤系と混合して各々のパッチ材料を形成する工程と、各パッチ材料の薄いテープを形成する工程と、アノード(30)テープを電解質(31)の対向側の電解質(31)およびカソード(32)に付設して3層電解質(36)テープを形成する工程と、3層電解質(36)を形成しアノード(30)に沿つて延びる燃料通路(20)および3層電解質(36)のカソード(32)に沿つて延びる酸化剤通路を形成する工程と、3層電解質(36)テープを切断して実質的に全体が所定の形状を示す複数の3層電解質(36)部材を形成する工程と、連続体(33)テープを切断して実質的に全体が所定の形成を示す複数の連続部材(38)を形成する工程と、結合剤系を除去しおのセラミック材料の焼結を少なくとも開始させるに充分な温度まで3層電解質(36)部材および連続部材(38)を加熱する工程と、加熱工程の後複数の連続部材(38)を少なくとも一部焼結された複数の3層電解質(36)と交互に積層する工程と、積層されたアレイ(48)を処理して交互に積層された3層電解質(36)および連続部材(38)の接触面を接着する工程とを包有してなる処理工程により製造されるモノリシック固体酸化物燃料電池(10)。

20. 各々カソード(32)と電解質(31)とアノード(30)とを有する複数の電池ユニット(40)を備え、各電池ユニット(40)が連続体(33)を介し互いに分離されるモノリシック固体酸化物燃

料電池(10)において、夫々少なくとも一部焼結されたカソード(32)のセラミック材料、電解質(31)のセラミック材料およびアノード(30)のセラミック材料の各々の層を有する複数の3層電解質(36)部材を組み立て、3層電解質(36)部材内に予め存在する平坦面からアノード(30)の各面に燃料通路(20)および酸化剤通路(28)を形成し所定の構成の3層電解質(36)部材に形成する工程と、夫々所定の構成で少なくとも一部焼結された連続体(33)のセラミック材料を有する複数の連続部材(38)を形成する工程と、3層電解質(36)部材のアノード(30)の面および連続部材(38)の一面を、アノード(30)セラミック材料、連続体(33)セラミック材料、結合剤系材料のパウダと溶剤を粘性のスラリとして混合させたアノード結合剤で混潤する工程と、3層電解質(36)のカソード(32)の面および連続部材(38)の対向側を、カソード(32)のセラミック材料と連続体(33)のセラミック材料と結合剤材料のパウダとを溶剤を介し混合して粘性のスラリとして得られるカソード結合剤で混潤する工程と、少なくとも一部焼結された3層電解質(36)部材を複数の連続部材(38)と交互に積層し積層アレイ(48)を形成する工程と、積層アレイ(48)を処理し交互に積層された3層電解質(36)および連続部材(38)の接触面を接着する工程とを包有してなる処理法により製造されるモノリシック固体酸化物燃料電池(10)。

明細書
モノリシック固体酸化物燃料電池を
製造する装置および方法

(技術分野)

本出願は米国特許第4,816,036号の分割出願である1988年9月27日出願の米国特許出願第249,804号の一部継続出願である。

(背景技術)

本発明は固体酸化物燃料電池、特に燃料電池のコア部の製造方法に関する。燃料電池とは基本的には触媒空間内で燃料と酸化剤とが電気化学的に反応し、直流電気出力を発生する化学変換装置である。燃料電池においてはカソード材料により酸化剤の通路が区画され、アノード材料により燃料の通路が区画され、電解質によりカソード材とアノード材とが分離される。燃料および酸化剤は通常ガス流体であり、相互に分離された通路を連続的に流动する。一般に燃料電池から放出される燃料および酸化剤により、電池内で発生される熱および反応生成物が除去される。燃料および酸化剤は作動流体であり通常燃料電池の一部とは考えられていない。

本発明において採用される燃料電池の種類は固体電解質あるいは固体酸化物燃料電池として知られているものであり、電解質は燃料電池内では固体状態である。固体酸化物燃料電池では水素あるいは炭化水素燃料が燃料として使用されることが好ましく、酸素あるいは空気が酸化剤として使用され、このとき燃料電池の動作温度700°C~1100°Cの間にある。

燃料電池に通過せしめられる水素はアノードにおいて酸素イオンと反応して水を発生し、燃料流内で移動され、電子がアノード材料内に放出される。酸素はカソード面の電子と反応して酸素イオンを発生し、この酸素イオンは電解質内を通過する。電子はアノードから好適な外部負荷を経てカソードへ流れ、酸素イオンの電解質内の移動により内部において閉回路が形成されることになる。反応工程自体は周知であり、詳しくは米国特許第4,499,663号および第4,816,036号に開示されている。

電解質により燃料と酸化剤とが互いに分離され、媒体により酸素イオンが移動され、電解質の対向側において電圧上昇が生じる。燃料および酸化剤は矢々の通路を流れて電解質へ拡散され、電極（アノード若しくはカソード）の界面あるいはその近傍で反応し、電解質で電子化学的変換が生じる。電極により燃料電池内において電流が端子へ向かつて内部で移動する通路が与えられ、この端子には外部負荷が接続される。各電池の間の動作電圧は0.7ボルト台であり、各電池は直列に接続され、負荷電圧を有效地に与えるように構成される。

米国特許第4,476,198号（ツカーマン等による）には電気化学的反応で活性の材料のみからなるモノリシックコアが開示される。この場合薄手の複合コア壁は小さな通路を区画するよう成形される。コア壁が変形なく構成されれば、充分に構造的な一体性を有し通路を流れるガスにより発生する流体圧あるいは互いに積層されるコア壁の重量による機械的な応力に耐えられるものと考えられる。このモノリシック

構造により、サイズおよび重量が減少されて燃料電池の電力密度が上昇し好ましい。

米国特許第4,476,198号（ボツベル等による）には互いに横断するように延びる燃料ガス路および酸化剤ガス路を有したモノリシック構造が開示されている。このコア構造においてはアノード材料のみにより各燃料路が囲繞され、且つカソード材料のみにより各酸化剤路が囲繞され、各アノードおよび各カソードは電解質材料と連結材料との間で離間された対向側で選択的に接続される。複合アノード・カソード壁構造体は互いに交互に積層され（分離した電解質または連結材料は通常単一の共通層である）、このため燃料路および酸化剤路は互いに横断すなわち直交して位置する。

米国特許第4,510,212号には燃料ガス路および酸化剤ガス路が平行および直交するコア構造体が開示される。電池の各連結壁は不活性支承材料シートとして形成され、不活性シートには各シートの両側部に離間された連結材料層、カソード材料層およびカソード材料層の小さなプラグが配設され、連結材料のプラグにより共に電気的に連結される。各連結壁は波形状に形成され、次に離間され対をなす全体として平行な電解質壁の間で全体として平行な線のように離間された接触領域に沿って連結され、全体として平行な一列の燃料ガス路および酸化剤ガス路が区画される。また別の列は互いに直角に配置される通路を有するよう構成される。

従来のセルラー燃料電池のコア（米国特許第4,476,198号参照）は所定の工程を経て作られ、4種の材料の配合物は4

種の別個のスラリにされる。各スラリは次にスキー状の装置のタンクに入れられ、平坦面に置かれ硬化されまた可塑化されて所望の厚さの材料層にされる。このように電解質壁あるいは連結壁はアノード材料の第1の層により、その後は電極あるいは連結材料層により且つ最終的にカソード材料層により形成される。連結剤系は各層において同一であるので、各層は互いに結合される。

米国特許第4,816,036号（コチツクによる）には4種の材料の配合物が個別に可塑コンシスティンサーに混合され、次に熱間ロールが行われて薄手のシートにされるセルラーコアを形成する別の構成が教示される。薄手のシートは更に熱間ロールが行われて多層テープにされ、成形され、積層されモノリシック体（一物体）として燃焼せしめられて、一体燃料・酸化剤マニホールドを有する燃料電池が作成される。

理論上は上述した特許の燃料電池の積層構造により機械的な電力密度が与えられることになるが、燃料電池の積層はアノード、カソードおよびそれらに接される柔軟な未処理状態の電解質か連結材料のアレイから形成される。各種の未処理の層が互いに積層され、好適に配列されて積層構造体が形成される。これにより得られた積層構造体は全て未処理の焼結されてない部材からなる。積層の構成部材は異なる材料で作られているので、熱膨張係数あるいは異なる材料の燃焼収縮に対応し得るよう当接させて分離を最小限に押さえる必要がある。全てが同時に焼結される未処理の先駆物質からなる燃料電池の積層体は熱膨張あるいは燃焼焼結に対応すべく当

接しない場合、同時焼結工程において各層に小さな亀裂が生じ良好な性能が得れない。複層体に小さな亀裂があると直接的な結果として反応ガスに混合が生じ、電流が理論電流密度より大幅に小さくなる。更に他の燃料電池の接合部材を好適な条件下で圧縮することが困難である。圧縮による連結が不充分であれば反応ガスが漏れることになる。

従来の燃料電池において多層複層体が圧縮されるとセラミック材、特に連結材料が隣接する層内に移行する別の問題が生じる。このようにセラミック材が移行すると、密度、多孔度、均質性の物理的特性に悪影響が及ぶ。第3の問題として同時燃焼中波形態様に不整いが生じることが挙げられる。燃料電池の構造体の寸法が大になると、未処理の波形層が熱処理工程中構造体の重量を保持するに充分な角度に達しない。従つて処理方法および小さな亀裂、セラミックの移行並びに波形の不整いを除去した燃料電池の提供が望まれる。

(発明の開示)

本発明は固体酸化物燃料電池、特に燃料電池のコアおよび一体のマニホールドを有する構成に関する。本発明の一の目的は複雑でコンパクトな断面をもつて隣接する小さな燃料ガス路および酸化剤ガス路を有した固体酸化物燃料電池を提供することにある。

燃料電池のコアを製造する方法にはアノード材料、カソード材料、電解質材料および連結材料と結合剤を個別に混合する第1の工程が包有される。第2の工程ではロールミルあるいはスラリテープ鋳造により個々の層をなす薄手のテープを

形成する。第3の工程では好ましくはアノード・電解質・カソードあるいはアノード・連結体・カソードからなる未処理の多層テープを形成する。第4の工程では未処理の多層テープを実質的に所望の形状の部材に切断し成形する。第5の工程では対をなすアノード・連結体・カソード部材（あるいは単に連結部材）とアノード・電解質・カソード部材を組み合わせて接合する。第6の工程では組み立てられた対をなす部材を圧縮する。第7の工程では圧縮された対をなす部材を結合剤で潤滑し、接合面における相互の結合を増進させることにより、複層し結合し複層体を形成する。最終の工程では複層された装置を圧縮してモリシックなコア装置を形成する。（図面の簡単な説明）

図1は本発明により形成される燃料電池を、明確化のため一部を切開いて示す斜視図、図2は図1の線2-2に沿つて切断した部分拡大断面図、図3Aおよび図3Bは夫々電解質部材および連結部材の平面図、図4は本発明により形成された燃料電池の他の実施例の斜視図、図5は図4の燃料電池の部分拡大断面図、図6は本発明の燃料電池を形成するに必要な2工程の燃焼処理の説明図、図7A、図7B、図7Cは燃料電池のコア構造体の他の実施態様の部分分解図である。

(発明を実施するための最良の形態)

図1には本発明によるモノリシック固体酸化物燃料電池(MSOFC)10が示されており、モノリシック固体酸化物燃料電池10には燃料電池コア部14と燃料電池コア部14の各端部に設けられた入口マニホールド16と出口マニホールド18とが包有される。

コア部14およびマニホールド16、18は好適な絶縁体19内に配設され支承されている。図示していないが、供給ラインが好適な燃料供給源および酸化剤供給源に連結される。

図2には図1のモノリシック固体酸化物燃料電池10の燃料電池コア部14が拡大して断面で示される。燃料電池コア部14内には互いに平行で隣接した通路が交互に配列される複数の燃料通路20及び酸化剤通路26が形成される。燃料通路20は露出燃料通路壁21を区画するアノード材料30のみで形成されることが好ましく、一方酸化剤通路26は露出酸化剤通路壁27を区画するカソード材料32のみで形成されることが好ましい。互いに隣接する燃料通路20及び酸化剤通路26は電解質壁36あるいは連結壁38により分離される。電解質壁36はアノード材料層30とカソード材料層32とその間に配設される電解質材料層31との3枚の薄手の複層体として構成される。連結壁38もアノード材料層30とカソード材料層32とその間に配設される連結材料層33との3枚の薄手の複層体として構成される。2枚の連結壁38により最小の1個の電池ユニット40が区画されるが、全体のモノリシック固体酸化物燃料電池10では、隣接する2個の電池ユニット40が連結壁38を共用して配設されている。アノード材料層30、カソード材料層32、電解質材料層31および連結材料層33は次の3条件、即ち(1)カソード、アノードおよび連結体が電気的に導電性であること、(2)電解質がイオンを移送し電子に対しては絶縁すること、(3)カソードおよびアノードがガスを通過する性質を有し電解質および連結体がガスを通過させない性質を有すること、を満足するよう

適宜に選定・変更される。同様に構造の一体性、熱膨張・収縮比、および複合モノリシックコア部は最適効率を得るに必要な温度、圧力、ガス流量、電圧および電流密度の特定の動作パラメータを持つように設計される。

本発明の好ましい実施例によれば、連結材料層および電解質層は薄手(0.002~0.005cm)で、一方これを挟持するカソード材料層およびアノード材料層がタブと同厚にされ最大はこの厚さの10倍(0.02~0.05cm)にされる。

モノリシック固体酸化物燃料電池10は、単位流路量に対し燃料および酸化剤の活性露出面積が増大され、更に燃料電池コア部14内には活性材料(アノード、カソード、電解質および連結体)のみが含まれるので、モノリシック固体酸化物燃料電池10の電力密度が増大する。燃料電池コア部14の燃料通路20および酸化剤通路26を極めて小さくでき、同様に露出燃料通路壁21および露出酸化剤通路壁27も薄手にできると共に互いに区画された燃料通路20および酸化剤通路26を横切つて短距離で自己支承され得るから、電流路が短くされ、抵抗損失が減少され、厚手の支承によらないことによる拡散損失が最小限に抑えられる。

入口マニホールド16および出口マニホールド18にはそれぞれ酸化剤導管58、59、燃料導管56、57および曲がり部24が含まれる。曲がり部24には複数の燃料マニホールド通路62と複数の酸化剤マニホールド通路64とが具備され、このマニホールド通路64については後述する。

本発明のモノリシック固体酸化物燃料電池10は平行、対向

特表平6-502957 (6)

あるいは横断する2つの作動流体に対し使用出来るものと考えられる。明確化のため平行流システムが採用されており、従つて入口マニホールド16は燃料導管56および酸化剤導管58を区画するように設けられ、一方出口マニホールド18は燃料導管57および酸化剤導管59を区画するように設けられるものとする。各マニホールドには更に曲がり部24が包有されている。

更にモノリシック固体酸化物燃料電池10の電気化学的に活性の燃料電池コア部は燃料電池コア部14に対し燃料および酸化剤を入出力移送する導線42、43に接続され、断熱体19に収納されたとき完全な機能燃料電池となることが当業者には理解されよう。導線42、43は断熱体19を介し外部の端子44、45に接続される。

一方、燃料電池の従来のマニホールドは電気化学的に活性ではないので、燃料電池の電力および重量密度が特に平行流燃料電池の場合に不充分である。また従来燃料電池の導管は分離した部材であるので、密封部を設けて燃料および酸化剤の漏れを防止する必要があつた。これに対し、本発明の好適な実施例によれば、従来の燃料電池のこれら制限が避けられることが理解されよう。ガス燃料は燃料供給源(図示せず)から入口マニホールド16内に形成された燃料導管56へ移送され、燃料マニホールド通路62および燃料電池コア部14内の燃料通路20を経て出口マニホールド18内に形成される燃料導管57へ送られる。同様に酸化剤は酸化剤供給源(図示せず)から入口マニホールド16内に形成される酸化剤導管58へ、且つ酸化剤マニホールド通路64若しくは酸化剤通路26を経て出口マニホールド18

内に形成される酸化剤導管59へ送られる。酸化剤は燃料電池コア部14内に送られた燃料および酸化剤を分離する電解質壁36を横断して電気化学的に反応する。消費されなかつた燃料および酸化剤は出口マニホールド18を経て放出され、次に好適な燃焼チャンバ(図示せず)内でモノリシック固体酸化物燃料電池10外部の反応生成物と燃焼され得る。

各電解質壁36はアノード材料層30と、電解材料層31と、アノード材料層33およびカソード材料層32の間に配設される電解材料層31からなることは図2から明らかであろう。電解質壁36は夫々燃料通路20および酸化剤通路26内で移送される燃料および酸化剤と電気化学的に反応し、電解質壁36を横断して電気ボテンシャルが発生する。更に、対をなす互いに隣接した連結壁(例えば38a、38b)間に収納される全ての電解質壁36に対し、電池ユニット(例えば40a、40b)の電気直列回路が形成される。電解質壁36は連結壁38間において波形状に形成されるため、燃料通路20および酸化剤通路26は同様に対をなす互いに隣接した連結壁38間に交互に配置される。

図1及び図2には燃料電池コア部14と連係させて使用されるマニホールドシステムが示される。入口マニホールド16及び出口マニホールド18は燃料及び酸化剤の夫々のダクト内に互いに同様に形成される。入口マニホールド16および出口マニホールド18の夫々には好適な酸化剤供給源および燃料供給源と接続された酸化剤導管58、59および燃料導管56、57が形成される。以下に説明するが入口マニホールド16、出口マニホールド18および燃料電池コア部14は一体部材として形成することもできる。

図3Aおよび図3Bには一体に形成された入口マニホールド16および出口マニホールド18を有する燃料電池コア壁が示される。更に詳述するに、図3Aは電解質壁36を、図3Bは連結壁38を示している。図3Aの電解質壁36のひだ部68は入口マニホールド16および出口マニホールド18の間に延び、連結壁38と交互に積層されると、燃料通路20および酸化剤通路26が形成される。電解質壁36のひだ部68の各端部には複数のマニホールドひだ部70が設けられ、マニホールドひだ部70は互いに平行および燃料通路20および酸化剤通路26の両端部に設けられるマニホールドひだ部70と閉口に延びる。各マニホールドひだ部70の高さは燃料通路20および酸化剤通路26の高さより低い(図5参照)。入口および出口の燃料マニホールド通路62は燃料電池コア部の燃料通路20の端部から入口マニホールド16および出口マニホールド18へ延びる。同様に入口および出口の酸化剤マニホールド通路64は酸化剤通路26の端部から入口マニホールド16および出口マニホールド18と一体に形成される酸化剤入口導管58および酸化剤出口導管59へ延びる。別の実施態様の横断形のモノリシック固体酸化物燃料電池(MSOFC)110が図4および図5、図7に示されており、モノリシック固体酸化物燃料電池110にはコア部114、酸化剤入口マニホールド116、燃料入口マニホールド117、酸化剤出口マニホールド118および燃料出口マニホールド119が含まれている。また図5に横断流形のモノリシック固体酸化物燃料電池110の分解斜視図が示される。モノリシック固体酸化物燃料電池110内には、アノード130、電解質136およびカソード132が電解質3層142内に形成される。

アノード130'およびカソード132'は放形、折り返し形あるいはリブ形(図7参照)に形成され、アノード130および放形のカソード132に夫々隣接する電解質131あるいは電解質3層142の両側部に付設される。アノード130'およびカソード132'の各層は互いに横断する角度で、好ましくは直角に波形部に対し配置される。連結層138が積層され、電解質3層142から夫々の波形部の両側部の波形のアノード130'およびカソード132'に付設される。複数のこれら積層素子により、横断流形のモノリシック固体酸化物燃料電池110が完成される。このモノリシック固体酸化物燃料電池110を構成する方法は以下に詳述する図1～図3の平行流形構造を形成する方法と同様である。

図6には本発明のモノリシック固体酸化物燃料電池10を製造する方法の簡略図が示される。各材料のセラミックパウダ、すなわちカソードにはストロンチウム添加のランタン・マグネナイト、電解質にはイットリヤ安定化ジルコニア、連結壁にはマグネシウム、カルシウム、コバルトあるいはストロンチウムが添加されたイットリウム・クロマイト、アノードには安定化ジルコニアを有するコバルトあるいはニッケル金属のサーメットがまず準備され、粒子サイズは約1ミクロンから10ミクロンに及ぶ。夫々のパウダは次に強力攪拌ミキサ80内で所望の結合剤あるいは可塑剤と混合される。例えば、電解質材料を作るため、ジルコニアとイットリヤが約87～13重量パーセントになるよう混合される。結合剤および可塑剤は全混合体の約10～40%、好ましくは約18%を占める。結合剤

特表平6-502957 (7)

および可塑剤の量は夫々等しくされる。多孔性は大きなサイズの粒子を用いて、気孔生成物の添加あるいは高い割合の結合剤の使用により制御され得る。

通常使用する結合剤は合成ゴム、熱硬化プラスチック、ポリビニルアルコール、あるいは架橋することなく熱分解するポリマー系からなる群から選択される。選択した可塑剤は柔軟で弾性を有するものであり、且つ低温で結合剤系、例えばブチルベンジルフタレートまたはタレート基の溶媒を作ることが出来るものである。

セラミックパウダ、結合剤および可塑剤は室温で強力攪拌ミキサ80において混合される。この混合によりセラミックパウダ粒子が分散され、各セラミック粒子に結合剤が被覆される。またこの混合作用による摩擦により温度が150度まで上昇し、可塑剤が柔軟になる。通常混合時間は0.5~10分であるが一般に2分で充分である。

この混合物は次にミキサから取り出され、好ましくは混合により発生した熱を保持している間にテープ状にされる。図示のようにテープ形成工程は好ましくはロールミル82により実行される。一方あるいはテープは押し出し、プレスあるいはテープ鋳造を含む外の方法により形成可能である。ロールミル法では各ローラは材料および所望の厚さによるが、一般に10~150度に加熱されてローリング作業で補助される。各材料、即ち、アノード材料、カソード材料、電解質材料および連結材料は夫々所望の厚さのテープ30、32、31、33にロールミル処理される。以下参照番号30、31、32、33は夫々の材

料およびその材料からなるテープ若しくは部材を指すことは理解されよう。以後、多層電解質または連結壁テープ36、38は他のテープ30、31、33、32の少なくとも3つからロールミル処理される。この工程中各テープは接するテープに対し摩擦接着される。ここで重要なことはローリング工程中各テープ層間あるいはその内部に空孔が形成されない点にある。この結果得られた多層電解質あるいは連結壁テープ36、38は必要に応じ更にカレンダ圧延処理されて厚さが更に減少され得る。モノリシック固体酸化物燃料電池10に燃料通路および酸化剤通路を設けるため、複数の燃料通路20および酸化剤通路26が、例えば夫々アノード材料層30およびカソード材料層32に沿つて延びるよう形成される。平行流形あるいは対流形のモノリシック固体酸化物燃料電池10およびモノリシック固体酸化物燃料電池110の効率を増加するため、3層電解質テープ36を波形にして大きな表面積を与えることにより燃料通路20および酸化剤通路26を形成することが好ましい。これは圧縮モールド、真空成型あるいはギア成型することにより達成できる。重要な点は、この作業中材料流れを防止して所望の層厚を維持することにある。

一方図4に示すような直交流形のモノリシック固体酸化物燃料電池110の場合、単一の3層電解質テープ142が先ず好ましくはロールミル処理若しくはテープ鋳造、押し出しあるいはプレス工程により形成される。例えば図7A、図7B、図7Cに示すように、リブ150、152、ファイン154、156あるいはポスト部材160、162は夫々予め存在する平坦面からアノード

130およびカソード132の夫々の面の連続部分を変位することによりアノード130およびカソード132の露出面に形成できる。これは圧縮モールドまたはプレス、ローリング、あるいは漆を3層電解質142内に切ることにより達成できる。ファイン154、156またはポスト部材160、162が燃料あるいは酸化剤を3層電解質142の面に沿つて迂曲した通路に強制的に移動するよう構成されることは容易に理解されよう。

あるいはアノード130'またはカソード132'の单一層シートが先ずロールミル処理あるいはテープ鋳造され、次に圧縮モールド若しくは同様の方法により波形または折り返し構造に形成され、3層電解質テープ142に付設され得る。

更に連結層138あるいは連結3層140(アノード、連結壁、カソード)の平坦な单一層は以下に説明するロールミルあるいはテープ鋳造法により形成される。夫々の平行流形あるいは直交流形装置の得られた3層テープ36、38、140、142および単一層テープ130'、132'、138は次に切断あるいはプレスにより、好ましい全體の正味形状を有する複数の個別素子(素子を形成する夫々のテープと同一の番号が付される)に形成される。全體の正味形状にはマニホールド16、18、116、117、118、119の壁部および必要に応じ通路20、26、62、64を波形にする構成が含まれることが好ましい。

次いで平行流形構造においては所定数の3層電解質および連結部材36、38あるいは単一の3層電解質部材142およびカソード部材132'並びにカソード部材132'の各々が積層され、互いに接着される。これは好ましくは結合剤ないしは可塑剤

を一部部材内に溶解させる浴液で部材の接触面を潤滑することにより達成される。例えばイソビロビルアルコール浴液で部材面がブラシあるいはスプレーで処理され、結合剤が溶解される。接触部材が組み立てられた後、アルコール浴液が蒸発され、結合剤により接触面が接合される。平行流形の構造の場合、波形にされた3層36の電解質が連結3層38(あるいは連結層38')と接着される。平行流形および直交流形の構成をとる場合、未処理状態の3層部材を接合するこの工程は、好ましくは10個のセル以下に限定され、最適には対をなす電解質3層部材36および連結3層部材38(あるいは連結部材38')に限られる。

上述により形成された部材は次に好ましくは炉あるいは電磁オーブン134内で放射、対流、マイクロ波加熱のいずれか1つあるいはその組み合せによりアノード、電解質、カソードおよび連結セラミックを焼結するに充分な温度まで加熱されて熱処理される。この加熱工程中各々のセラミック材料は好ましくは焼結中収縮の割合で測定して所望の最終密度の25%と100%との間まで焼結される。あるいは加熱処理は各々の材料に対し所望の最終密度になる割合まで夫々のセラミック材料を焼結するに充分な温度で行われ、次の加熱および焼結によりすべてのセラミック材料が適合収縮される。焼結温度は密な電解質、多孔アノードおよびカソード、および密な連結体を含む所望の特性を得るよう選択される。連結部材36、38'、138あるいは140は夫々連結セラミック材料に対し所望の最終密度になる割合まで連結セラミック材料を焼結する

特表平6-502957 (B)

に充分な温度で熱処理されて、積層アレイの次の加熱および焼結中、連結セラミック材料が積層アレイの隣接する層内に拡散することが抑えられる。波形の電解質3層36あるいは組み立てられた電解質3層142とアノード130'とカソード132'は上述したように別個に熱処理される。この圧縮された部材は次に処理できる温度まで冷却されることが好ましい。この最初の熱処理は組立体を一部のみ焼結する時点まで進める。従つて組み立てられた部材は所望の最終密度を得るに必要な材料の収縮を、測定して最終燃料電池に必要な全焼結の少なくとも約25%まで焼結される。好ましくは組み立てられた部材はあこの最終密度の80~100%の間まで焼結される。

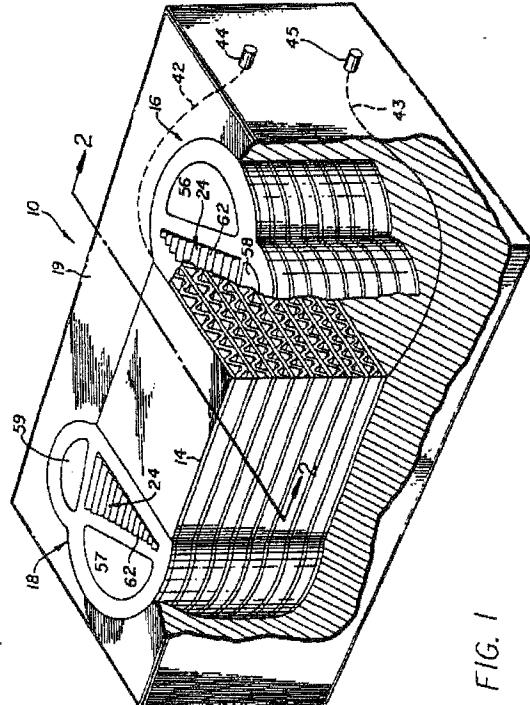
焼結され圧縮された部材は次に好適な手順でモノリシック構造の積層装置48に組み立てられ接着される。圧縮された部材の組立中、接触面は結合剤50で潤滑される。結合剤50は好ましくはアノード材料またはカソード材料、連結材料、及びこれらに適合する結合剤、可塑剤と混合されて粘性スラリにされる。結合剤50に混入する材料の選択は連結する面による。2つのカソード面を接合するにはカソード材料のみが使用され、同様にアノード面を連結面と接合するにはアノードと連結材料の両方の材料が使用される。同様に2個のアノード面を接合するにはアノード材料のみが使用される。一方カソード面を連結面と接合するにはカソード材料および連結材料の両方が使用される。例えば結合剤50は選択したセラミック部材材料とポリビニルアクリル樹脂、ブチルベンジルフタレートおよびイソプロピルアルコールとを組み合わせて粘性スラ

リを作ることにより生成される。また結合剤50は選択したセラミック部材材料をセラミックベース、ジルコニアセメント、セルロースエーテル化合物、ガラスセラミックあるいは有機金属ソルゲル材料のような材料と組み合わせることにより生成され得る。白金インク若しくは白金パウダも結合剤50に添加して燃料通路20(あるいはモノリシック固体酸化物燃料電池110)内の電気導電性を改善できる。

積層装置48は次いで好ましくは1000~1400°Cの温度で動作する炉あるいは電磁オーブン134内で熱処理され、結合剤50を焼結し圧縮する; 例えば積層装置48は時間当たり10~50°Cのランプ(坂路)速度で1200°Cまで加熱される。温度は1時間の間1200°Cに維持され、次に積層装置48は次第に冷却される。マイクロ波による加熱は28キガヘルツの周波数で行われることが好ましい。この加熱手順では結合剤50の有機分および揮発分が燃焼されるかあるいはガスとして放出され、部材材料(アノード、カソード、連結体)が焼結されて以前に焼結され圧縮された組立体の、互いに隣接する接觸面が接着される。この2つの焼結および圧縮工程により、熱による亀裂、波形体の不整いおよび互いに隣接する層への部材材料の拡散が減少され、且つ極めて高い数のセルを有したモノリシックコアが組み立てられる。焼結された組立体の積層モノリシック体への組み立て中およびモノリシック体の熱処理中、圧縮力が加えられ接合が向上され、互いに隣接する面で接着されることは理解されよう。

本発明はモノリシック固体酸化物燃料電池の製造する分野

には多くの利点を与えることが以上の説明から明らかである。好ましい実施例について上述したが本発明には設計変更および変更物も包有されることが当業者には理解されよう。従つて本発明はここに開示された構成に限定されず、添付のクレームのみに限定されるものである。



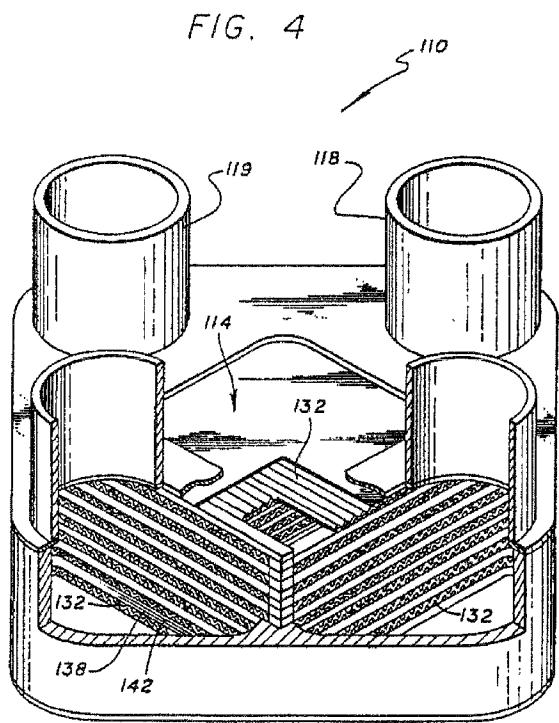
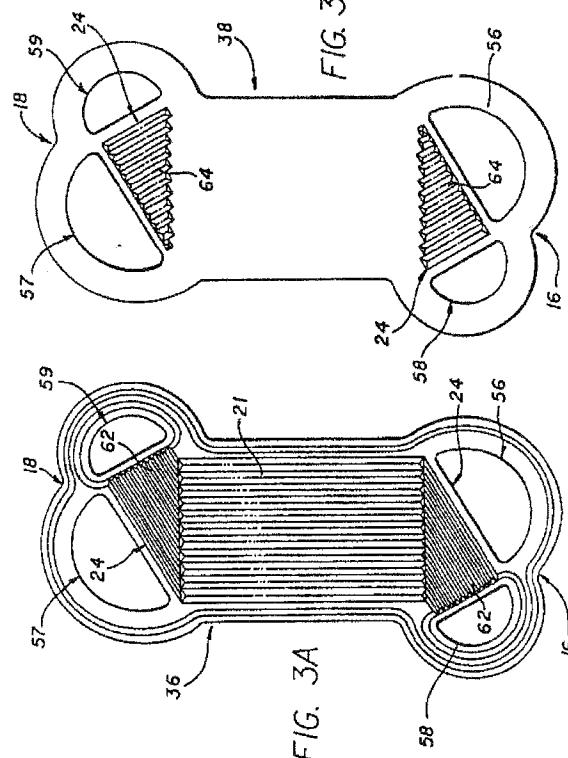
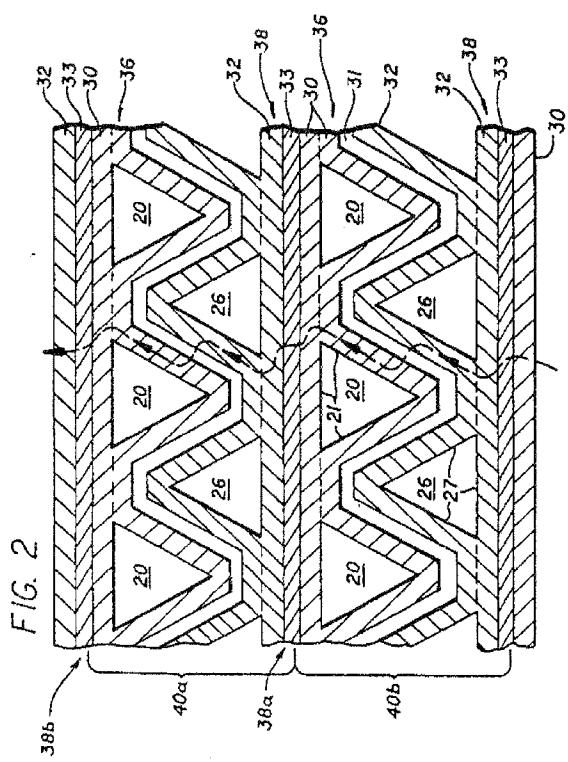


FIG. 5

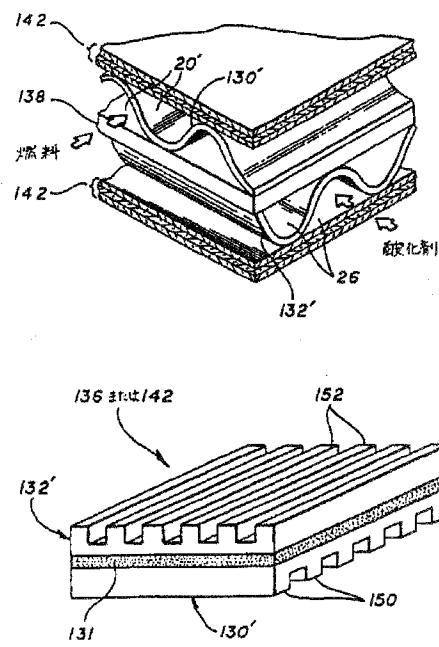


FIG. 7A

FIG. 6

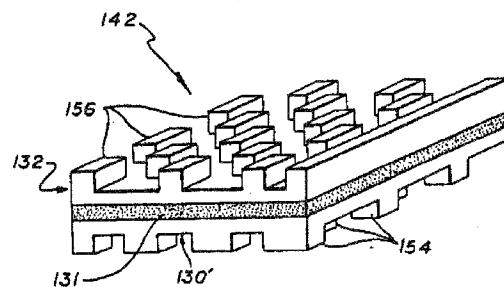
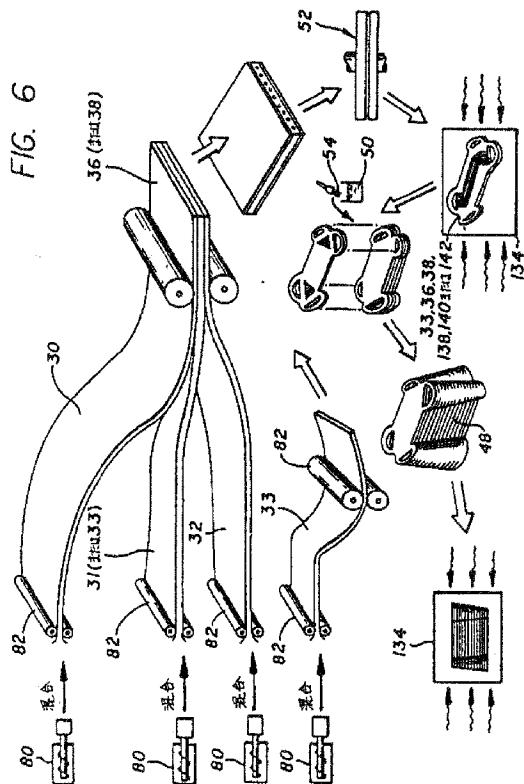


FIG. 7B

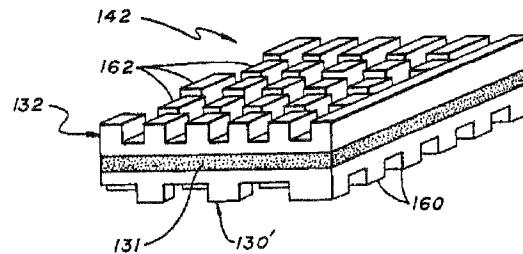


FIG. 7C

補正書の写し（翻訳文）提出書
(特許法第184条の8)

平成5年3月8日

明細書

モリシツク固体酸化物燃料電池を
製造する装置および方法

〔技術分野〕

本発明は固体酸化物燃料電池、特に燃料電池のコア部の製造方法に関する。燃料電池とは基本的には触媒空間内で燃料と酸化剤とが電気化学的に反応し、直流電気出力を発生する化学変換装置である。燃料電池においてはカソード材料により酸化剤の通路が区画され、アノード材料により燃料の通路が区画され、電解質によりカソード材とアノード材とが分離される。燃料および酸化剤は通常ガス流体であり、相互に分離された通路を逐次的に流動する。一般に燃料電池から放出される燃料および酸化剤により、電池内で発生される熱および反応生成物が除去される。燃料および酸化剤は作動流体であり通常燃料電池の一部とは考えられていない。

〔背景技術〕

本発明において採用される燃料電池の種類は固体電解質あるいは固体酸化物燃料電池として知られているものであり、電解質は燃料電池内では固体状態である。固体酸化物燃料電池では水素あるいは炭酸水素燃料が燃料として使用されることが好ましく、酸素あるいは空気が酸化剤として使用され、このとき燃料電池の動作温度700°C～1100°Cの間にある。

特許庁長官 麻生渡
1. 特許出願の表示 PCT/US91/04854
2. 発明の名称 モリシツク固体酸化物燃料電池を製造する装置および方法
3. 特許出願人 住所 アメリカ合衆国 ニュージャージイ州 07962-2245.
モーリスタウン, ピー, オー, ポツクス 2245-アール
ロウ デパートメント (シー, エー, マクナリイ)
名 称 アライド・シグナル・インコーポレーテッド
代表者 ウォルシュ, ロバート エー.
国籍 アメリカ合衆国
4. 代理人 住所 〒160 東京都新宿区西新宿7丁目5番10号
第2ミソタビルディング 7階
電話 (03) 3365-1982番
氏名 弁理士 (6108) 高山敏夫
5. 補正書の提出年月日 平成4年7月22日
6. 添付書類の目録 (1) 補正書の写し (翻訳文)

特許序
1通

図3Aおよび図3Bには一体に形成された入口マニホールド16および出口マニホールド18を有する燃料電池コア壁が示される。更に詳述するに、図3Aは電解質36を、図3Bは連続壁38を示している。図3Aの電解質36のひだ部は入口マニホールド16および出口マニホールド18の間に延び、連続壁38と交互に積層されると、燃料通路20および酸化剤通路26が形成される。電解質36のひだ部68の各端部には複数のマニホールドひだ部が設けられ、マニホールドひだ部は互いに平行および燃料通路20および酸化剤通路26の両端部に設けられるマニホールドひだ部と開口に延びる。各マニホールドひだ部の高さは燃料通路20および酸化剤通路26の高さより低い(図5参照)。入口および出口の燃料マニホールド通路62は燃料電池コア部の燃料通路20の端部から入口マニホールド16および出口マニホールド18へ延びる。同様に入口および出口の酸化剤マニホールド通路64は酸化剤通路26の端部から入口マニホールド16および出口マニホールド18と一体に形成される酸化剤入口導管58および酸化剤出口導管59へ延びる。別の実施態様の横断形のモノリシック固体酸化物燃料電池(MSOFC)110が図4および図5、図7に示されており、モノリシック固体酸化物燃料電池110にはコア部114、酸化剤入口マニホールド116、燃料入口マニホールド117、酸化剤出口マニホールド118および燃料出口マニホールド119が含まれている。また図5に横断流形のモノリシック固体酸化物燃料電池110の分解斜視図が示される。モノリシック固体酸化物燃料電池110内には、アノード130、電解質136およびカソード132が電解質3層142内に形成される。アノード

130'およびカソード132'は波形、折り返し形あるいはリブ形(図7参照)に形成され、アノード130および波形のカソード132に夫々隣接する電解質131あるいは電解質3層142の両側部に付設される。アノード130'およびカソード132'の各層は互いに横断する角度で、好ましくは直角に波形部に対し配置される。連続層138が積層され、電解質3層142から夫々の波形部の両側部の波形のアノード130'およびカソード132'に付設される。複数のこれら積層粒子により、横断流形のモノリシック固体酸化物燃料電池110が完成される。このモノリシック固体酸化物燃料電池110を構成する方法は以下に詳述する図1～図3の平行流形構造を形成する方法と同様である。

図6には本発明のモノリシック固体酸化物燃料電池10を製造する方法の簡略図が示される。各材料のセラミックパウダ、すなわちカソードにはストロンチウム添加のランタン・マグネナイト、電解質にはイットリヤ安定化ジルコニア、連続壁にはマグネシウム、カルシウム、コバルトあるいはストロンチウムが添加されたイットリウム・クロマイト、アノードには安定化ジルコニアを有するコバルトあるいはニッケル金属のナーメットがまず準備され、粒子サイズは約1ミクロンから10ミクロンに及ぶ。夫々のパウダは次に強力搅拌ミキサ80内で所望の結合剤あるいは可塑剤と混合される。例えば、電解質材料を作るため、ジルコニアウムとイットリウムが約87～13重量パーセントになるよう混合される。結合剤および可塑剤は全混合体の約10～40%、好ましくは約18%を占める。結

合剤および可塑剤の量は夫々等しくされる。多孔性は大きなサイズの粒子を用いて、気孔生成物の添加あるいは高い割合の結合剤の使用により制御され得る。

通常使用する結合剤は合成ゴム、熱硬化プラスチック、ポリビニルアルコール、あるいは架橋することなく熱分解するポリマ系からなる群から選択される。選択した可塑剤は柔軟で弾性を有するものであり、且つ低温で結合剤系、例えばブチルベンジルフタレートまたは他の溶媒を作ることができるものである。

セラミックパウダ、結合剤および可塑剤は室温で強力搅拌ミキサ80内において混合される。この混合によりセラミックパウダ粒子が分散され、各セラミック粒子に結合剤が被覆される。またこの混合作用による摩擦により温度が150度まで上昇し、可塑剤が柔軟になる。通常混合時間は0.5～10分であるが一般に2分で充分である。

この混合物は次にミキサから取り出され、好ましくは混合により発生した熱を保持している間にテープ状にされる。図示のようにテープ形成工程は好ましくはロールミル82により実行される。一方あるいはテープは押し出し、プレスあるいはテープ構造を含む外の方法により形成可能である。ロールミル法では各ローラは材料および所望の厚さによるが、一般に10～150℃に加熱されてローリング作業で補助される。各材料、即ち、アノード材料、カソード材料、電解質材料および連続材料は夫々所望の厚さのテープ30、32、31、33にロールミル処理される。以下参照番号30、31、32、33は夫々の材

130およびカソード132の夫々の面の連続部分を変位することによりアノード130およびカソード132の露出面に形成できる。これは圧縮モールドまたはプレス、ローリング、あるいは溝を3層電解質142内に切ることにより達成できる。フイン154、156またはポスト部材160、162が燃料あるいは酸化剤を3層電解質142の面に沿って迂曲した通路に強制的に移動するよう構成されることは容易に理解されよう。

あるいはアノード130'またはカソード132'の単一層シートが先ずロールミル処理あるいはテープ搬送され、次に圧縮モールド若しくは同様の方法により波形または折り返し構造に形成され、3層電解質142に付設され得る。

更に平坦な単一層または連続層138あるいは連続3層140(アノード、連続壁、カソード)は以下に説明するロールミルあるいはテープ搬送法により形成される。夫々の平行流形あるいは直交流形装置の得られた3層テープ36、38、140、142および単一層テープ130'、132'、138は次に切断あるいはプレスにより、好ましい全体の正味形状を有する複数の個別粒子(粒子を形成する夫々のテープと同一の番号が付される)に形成される。全体の正味形状にはマニホールド16、18、116、117、118、119の壁部および必要に応じ通路20、26、62、64を波形にする構成が含まれることが好ましい。

次いで平行流形構造においては所定数の3層電解質および連続部材36、38あるいは単一の3層電解質部材142およびカソード部材132'並びにカソード部材132'の各々が積層され、互いに接着される。これは好ましくは結合剤ないしは可塑剤

手 続 極 正

平成 5 年 6 月 30 日

特許庁長官 麻 生 渡 駿

1. 事件の表示

平成 3 年 特 許 願 第 515600 号
P C T / U S 91 / 04854

2. 発明の名称

モノリシック固体酸化物燃料電池を製造する装置および方法

3. 極正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 アライド・シグナル・インコーポレーテッド

4. 代 理 人

住 所 〒160 東京都新宿区西新宿7丁目5番10号
第2ミソケビルディング 7階

電話 (03) 3365-1982番

氏 名 弁理士(6108) 高 山 敏 夫



5. 極正命令の日付 ナシ

6. 極正の対象

「特許請求の範囲」の欄

7. 極正の内容

別紙のとおり

特表平6-502957 (12)

特許請求の範囲を次文のように訂正する。

「1. アノード(30)、カソード(32)および連結体(33)を作るために必要なパウダを夫々結合剤系と混合して各々のバッテリ材料を形成する工程と、各バッテリ材料の両手のテープを形成する工程と、アノード(30)テープを電解質(31)の対向側の電解質(31)およびカソード(32)に付設して3層電解質(36)テープを形成する工程と、3層電解質(36)を成形しアノード(30)に沿って延びる燃料通路(20)および3層電解質(36)のカソード(32)に沿って延びる酸化剤通路(26)を形成する工程と、切断により所定の形状を示す3層電解質(36)部材を形成する工程と、連結体(33)テープを切断して実質的に全体が所定の形状を示す複数の連結部材(38)を形成する工程と、結合剤系を除去し夫々のセラミック材料の焼結を少なくとも開始させるに充分な温度まで3層電解質(36)部材および連結部材(38)を加熱する工程と、加熱工程の後複数の連結部材(38)を少なくとも一部焼結された複数の3層電解質(36)と交互に積層する工程と、積層されたアレイ(48)を

処理して交互に積層された3層電解質(36)および連結部材(38)の接触面を接着する工程とを包有してなるモノリシック固体酸化物燃料電池(10)の製造法。

2. 各々カソード(32)と電解質(31)とアノード(30)とを有し連結体(33)を介し互いに分離される複数の積層セル(40)からなるモノリシック固体酸化物燃料電池(10)用のアセンブリにおいて、夫々少なくとも一部焼結されたカソード(32)セラミック材料、電解質(31)セラミック材料およびアノード(30)セラミック材料の各層を有し、内部に燃料路および酸化剤路が所定の構造で形成される複数の電解質(31)部材と、夫々少なくとも一部焼結された連結体(33)セラミック材料を所定の構造で含み複数の電解質(31)部材と交互に積層され積層アレイ(48)を形成する複数の連結部材(38)と、少なくとも一部焼結された連結部材(38)を少なくとも一部焼結された電解質(31)部材と接着する結合剤装置を備えるアセンブリ。」

国際調査報告		
International Application No. PCT/US 91/04054		
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classifications are given, indicate which is the most appropriate)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classifications and IPC Int. Cl. 5 H01M8/24; H01M8/12		
II. FIELDS SEARCHED		
National Inventive Search		
Classification System	Classification System	Classification Status
Int. Cl. 5	H01M	
Information Regarding Prior Art and Minorive Document to the Extent that such Document are Indicated in the Field Search?		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Classification of Document, If any Indicating, where Applicable, of the relevant passage(s)	Reference to Class No(s)
X	US, A, 6 857 420 (D. L. MARICLE AND ALL) 15 August 1989 see column 1, line 56 - column 2, line 40 see column 2, line 51 - line 54 see column 5, line 3 - line 15	1, 3, 10, 11, 14, 19
Y	US, A, 4 863 497 (T. D. CLAR AND ALL) 28 November 1989 see claims 1-9; figure 2	12, 13
Y	EP, A, 0 275 661 (ALLIED-SIGNAL INC.) 27 July 1988 see column 1, line 13, 18, figures 1-3B & US, A, 4 916 036 28 March 1989 cited in the application	12, 13
		—
*Partial description of cited documents		
**Cited document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but is relevant to the principle underlying the application		
***Cited document not published as prior to the International filing date		
****Document which may be cited as prior to priority date or which may be cited as prior to the International filing date or which may be cited as prior to the date of filing of the application or other event (not 24 months)		
*****Document referring to or not disclosed, nor, mentioned or otherwise published prior to the International filing date but not in conflict with the application		
*****Document published prior to the International filing date but not in conflict with the application		
*****Document, member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Author's Completion of the International Search	Date of Filing of this International Search Report	
07 JANUARY 1992	18 JAN 1992	
International Examining Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Examiner of Application Office D'HOST J. W. 	

Form PCT/US/201 (Form 16) 1/86

US DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		International Application No.
Category	Creation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Submitted to Class No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 18, 6 May 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 167843M; OGURA KAZUMI AND ALL: 'Solid-Electrolyte Fuel Cells'; <i>see abstract</i> & JP-A-02 204 974 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 14 August 1990	5,7,15, 20
A	US-A-4 799 936 (B. RILEY) 24 January 1989 <i>see claim 2</i>	10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 509 (E-846)(3657) 16 November 1989 & JP-A-01 205 587 (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD.) 18 August 1989 <i>see abstract</i>	---

PCT/ISA/04 International Search Report

国際調査報告

US 9104854
SA 51603

This annex lists the patent family numbers relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as contained in the European Patent Office EPO file. The European Patent Office is in no way liable for data contained which are merely given for the purpose of information. 07/01/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
US-A-4857420	15-08-89	None	
US-A-4883497	28-11-89	None	
EP-A-0275661	27-07-88	US-A- 4816336 28-03-89 JP-A- 5323978 05-10-88 US-A- 4913982 03-04-90	
US-A-4816036	28-03-89	EP-A- 0275661 27-07-88 JP-A- 5323978 05-10-88 US-A- 4913982 03-04-90	
JP-A-02204974	14-08-90	None	
US-A-479936	24-01-89	None	

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AU, BB, BG, BR, CA, FI, HU, JP, KP, KR, LK, MC, MG, NO, PL, RO, SD, SU

(72) 発明者 ホーン, クレイグ アール.
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
90278, レンドド ビーチ, マーシヤル
フィールド レイン 2114ビー